

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-020597

(43)Date of publication of application : 24.01.1992

(51)Int.Cl.

C10M105/38
 C10M169/04
 //(C10M169/04
 C10M105:38
 C10M107:34
 C10M105:18
 C10M105:44
 C10M137:02
 C10M137:04
 C10M137:08
 C10M129:18
 C10M129:66)
 C10N 40:30

(21)Application number : 02-121133

(22)Date of filing : 14.05.1990

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(72)Inventor : HASEGAWA HIROSHI

ISHIDA NOBORU

SASAKI UMEKICHI

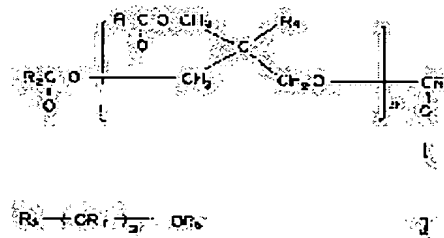
ISHIKAWA TATSUYUKI

(54) REFRIGERATOR OIL FOR HYDROFLUOROCARBON REFRIGERANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a refrigerator oil excellent in compatibility with a hydrofluorocarbon and having a high electric insulating property by incorporating a specific polyol ester as a main component.

CONSTITUTION: A refrigerator oil comprising a specific polyol ester represented by formula I as a main component. In the formula, R1, R2 and R3 may be identical or different and are each a 3-11C straight chain alkyl, a 3-15C branched alkyl or a 6-12C cycloalkyl (here, the proportion of the straight chain alkyl is 60% or less to the total alkyl groups); R4 is methyl, ethyl or propyl; and n represents 1-3. As the refrigerator oil, said polyol ester may be used singly, but a mixture of the ester with other refrigerator base oil may also be used as required. A preferred base oil may include polyoxy-alkylene glycols represented by formula II (wherein R5 and R6 are each H or a 1-18C alkyl; R7 is a 2-4C alkylene group; and a is 5-70) and esters thereof.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-20597

⑬ Int. Cl.⁵
C 10 M 105/38
169/04

識別記号 庁内整理番号
8217-4H ※

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 水素含有フロン冷媒用冷凍機油

⑯ 特 願 平2-121133

⑰ 出 願 平2(1990)5月14日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 宏 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
⑱ 発 明 者 石 田 昇 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
⑱ 発 明 者 佐々木 梅吉 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内
⑱ 発 明 者 石 川 達之 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

⑲ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

最終頁に続く

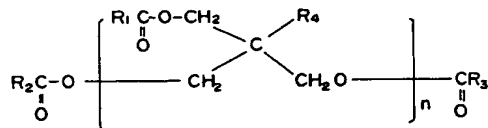
明 細 書

1. 発明の名称

水素含有フロン冷媒用冷凍機油

2. 特許請求の範囲

1. 一般式

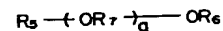


[式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数3~11の直鎖アルキル基、炭素数3~15の分枝アルキル基および炭素数6~12のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示し(但し、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基に対し80%以下)、 R_4 はメチル基、エチル基およびプロピル基よりなる群から選ばれる基を示し、また n は1~3の整数を示す]

で表されるポリオールエステルを主成分とすることを特徴とする水素含有フロン冷媒用冷凍機油。

2. 前記ポリオールエステルを基油とする請求項1に記載の水素含有フロン冷媒用冷凍機油。

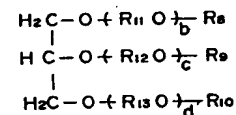
3. (I) 前記ポリオールエステル、並びに
(II) 一般式



[式中、 R_5 および R_8 は水素または炭素数1~18のアルキル基を示し、 R_7 は炭素数2~4のアルキレン基を示し、 a は5~70の整数を示す]

で表されるポリオキシアルキレングリコールまたはそのエーテル、

一般式

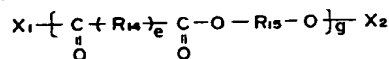


[式中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$ は水素または炭素数1~18のアルキル基を示し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ は炭素数2~4のアルキレン基を示し、 $b \sim d$ は5~7の整数を示す]

で表されるポリオキシアルキレングリコールグリ

セロールエーテル、

一般式



[式中、 X_1 は $-\text{OR}_{16}$ または $-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}_{18} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

で表される基、 X_2 は $-\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}_{19} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ または $-\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}_{20} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{OR}_{21}$ で表される基をそれぞれ示し、また R_{14} および R_{20} は炭素数 1~8 のアルキレン基、 R_{15} および R_{17} は炭素数 2~16 のアルキレン基、 R_{16} および R_{21} は炭素数 1~15 のアルキル基、 R_{18} および R_{19} は炭素数 1~14 のアルキル基をそれぞれ示し、さらに e および f は 0 または 1 の数を、 n は 0~30 の整数をそれぞれ示す]

で表されるエステル、

一般式

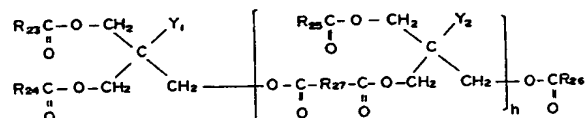
キル基、炭素数 3~15 の分枝アルキル基および炭素数 8~12 のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示し（但し、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基（シクロアルキル基を含む）に対し 80% 以下である）、また i は 1~3 の整数を示す]

で表されるペンタエリスリトールエステル、からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の油の混合物を基油とする請求項 1 に記載の水素含有フロソ冷媒用冷凍機油。

4. (I) 前記ポリオールエステルが、冷凍機油に対し、50 重量%を超える量配合されている請求項 3 に記載の水素含有フロソ冷媒用冷凍機油。

5. 冷凍機油全量に対し、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のリン化合物 0.1~5.0 重量%を必須成分として含有する請求項 1~4 のいずれかに記載の水素含有フロソ冷媒用冷凍機油。

特開平4-20597 (2)

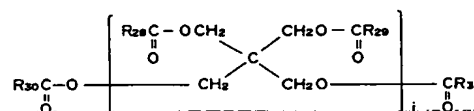


[式中、 Y_1 および Y_2 は同一でも異なってもよく、それぞれメチル基、エチル基、プロ

ピル基または一般式 $-\text{CH}_2-\text{O}-\begin{array}{c} \text{C} - \text{R}_{22} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ で表される基のいずれかを示し、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{26}$ は炭素数 3~15 のアルキル基、 R_{27} は炭素数 1~8 の 2 価の炭化水素基を示し、また h は 1~5 の整数を示す]

で表されるポリオールジカルボン酸エステル、および

一般式



[式中、 $\text{R}_{29} \sim \text{R}_{31}$ は炭素数 3~11 の直鎖アル

8. 冷凍機油全量に対し、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルおよびエポキシ化植物油からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のエポキシ化合物 0.1~5.0 重量%を必須成分として含有する請求項 1~5 のいずれかに記載の水素含有フロソ冷媒用冷凍機油。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、水素含有フロソ冷媒用冷凍機油に関し、詳しくは、特定の構造を有するポリオールエステルを主成分とする、各種性能に優れた水素含有フロソ冷媒用冷凍機油に関するものである。

[従来の技術および発明が解決しようとする課題]

従来から、冷凍機油としては、40℃における動粘度が 10~200 cSt のナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリグリコール系油、エステル油およびこれらの混合物またはこれらの各種基油に添加剤を配合したものが一般的に使用されている。

特開平4-20597 (3)

一方、冷凍機に用いられるフロン系冷媒としては、CFC-11、CFC-12、CFC-113、HCFC-22等が使用されている。

これらのフロン系冷媒のうち、CFC-11、CFC-12、CFC-113等の炭化水素の全ての水素を塩素を含むハロゲンで置換した形のフロンは、オゾン層破壊につながるとして規制の対象となっている。従って、HFC-134aやHFC-152a等の水素含有フロンがCFCの代替として使用されつつあるが、特に、HFC-134aは、従来から家庭用冷蔵庫、エアコン等の多くの冷凍機に使用されているCFC-12と熱力学的物性が類似しており、代替冷媒として有力である。

冷凍機油には種々の要求性能があるが、冷媒との相溶性は、冷凍機の潤滑性およびシステム効率の面から極めて重要である。しかしながら、ナフテン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼンおよび従来から知られているエステル油等を基油とした冷凍機油はHFC-134a等の水素含有フロンとの相溶性がほとんどないため、HFC-13

4aとの組み合わせで使用すると、常温において二層分離を起こし、冷凍システム内で最も重要な油戻り性が悪くなって冷凍効率の低下あるいは潤滑性が不良となって圧縮機の焼付き発生等の実用上様々な不都合が発生し使用に耐えない。またポリグリコール類も高粘度指数を有する冷凍機油として知られており、例えば特公昭57-42119号公報、特公昭61-52880号公報、特開昭57-51795号公報等に記載されている。しかるにこれら先行技術に具体的に開示されているポリグリコール油ではやはりHFC-134aとの相溶性が十分でないため上記と同じ問題が生じて実用上使用できない。

また、米国特許4,755,316号には、HFC-134aと相溶性のあるポリグリコール系冷凍機油が開示されている。また、本発明者等は、HFC-134aとの相溶性が従来公知の冷凍機油と比較して大幅に優れているポリグリコール系冷凍機油を先に開発し、既に出願している（特開平1-258594号公報、同1-271491号公報等）。しかしながら、ポリグリコール系油は、水の溶解性が高く、また

電気絶縁性が劣るという問題を有することが判明した。

一方、家庭用冷蔵庫等の圧縮機に用いられる冷凍機油は、高い電気絶縁性が要求される。公知の冷凍機油のうち、最も高い絶縁性を有するものはアルキルベンゼンや鉱油であるが、前述のようにアルキルベンゼンや鉱油はHFC-134a等の水素含有フロンとの相溶性がほとんどない。従って、HFC-134a等の水素含有フロンとの高い相溶性と、高い絶縁性とを兼ね備えた冷凍機油は未だ出現していない。

本発明者等は、上記要求に応え得る冷凍機油を開発すべく研究を重ねた結果、特定構造を有するエステルがHFC-134a等の水素含有フロンとの相溶性に優れ、かつ高い電気絶縁性を有するものであり、さらに優れた潤滑特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

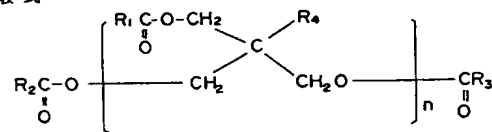
本発明は、特定構造を有するエステルを主成分とするHFC-134a等の水素含有フロンとの相溶性に優れ、かつ高い電気絶縁性を有する水素含有

フロン冷媒用潤滑油を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、

一般式



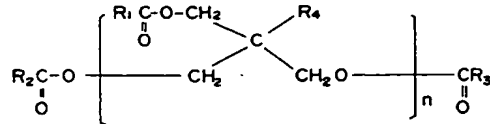
〔式中、R₁～R₃は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数3～11の直鎖アルキル基、炭素数3～15の分枝アルキル基および炭素数6～12のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示し（但し、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基に対し60%以下）、R₄はメチル基、エチル基およびプロピル基よりなる群から選ばれる基を示し、またnは1～3の整数を示す〕

で表されるポリオールエステルを主成分とすることを特徴とする水素含有フロン冷媒用冷凍機油を提供するものである。

特開平4-20597 (4)

以下、本発明の内容をより詳細に説明する。

本発明の冷凍機油は、一般式



で表されるポリオールエステルを主成分とするものである。上記式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は同一でも異なっているとしてもよく、それぞれ炭素数 3~11、好ましくは 3~7 の直鎖アルキル基、炭素数 3~15、好ましくは 4~11 の分枝アルキル基、および炭素数 8~12、好ましくは 8~8 のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示している。なお、本発明でいうシクロアルキル基とは、アルキルシクロアルキル基も包含される。また、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ につき直鎖アルキル基の割合は全アルキル基（シクロアルキル基を含む）に対し 60% 以下、好ましくは 50% 以下である。また、 R_4 はメチル基、エチル基およびプロピル基よりなる群から選ばれる基を示している。さらに、 n は 1~3 の整数を示し

シクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基等が挙げられる。

本発明に用いられるポリオールエステルは、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンまたはこれらの 2~3 量体とモノカルボン酸とのエステルであって、通常、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンまたはこれらの 2~3 量体、あるいはこれらの混合物と、上記したアルキル基を有するカルボン酸の 1 種または 2 種以上の混合物とを反応させることにより得られる。得られた生成物を精製して副生成物や未反応物を除去してもよいが、少量の副生成物や未反応物は、本発明の冷凍機油の優れた性能に悪影響を及ぼさない限り、存在していても支障はない。

本発明に用いられるポリオールエステルとしては、上記式に示した構造を有する化合物であればどのようなものでも使用可能であるが、動粘度は 100℃ において 2~150 cSt、好ましくは 5~

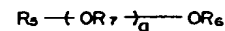
ている。すなわち、上記式は、トリメチロールエタンエステル、トリメチロールプロパンエステル、トリメチロールブタンエステルおよびこれらの 2~3 量体のエステルを示している。上記条件を満たしていないポリオールエステルを主成分として使用すると、水素含有フロンとの相溶性が劣るため好ましくない。

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ としては、具体的には例えば、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 iso -プロピル基、 iso -ブチル基、 iso -ペンチル基、 iso -ヘキシル基、 iso -ヘプチル基、 iso -オクチル基、 iso -ノニル基、 iso -デシル基、 iso -ウンデシル基、 iso -ドデシル基、 iso -トリデシル基、 iso -テトラデシル基、 iso -ペンタデシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、メチルシクロヘキシル基、エチル

100 cSt であるのが望ましい。

本発明の冷凍機油は、上記ポリオールエステルを単独で用いてもよいが、必要に応じて他の冷凍機油基油を混合して使用することもできる。この基油として好ましいものとしては、以下のものが例示できる。

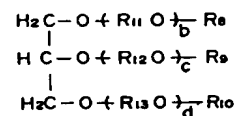
一般式



[式中、 R_5 および R_6 は水素または炭素数 1~18 のアルキル基を示し、 R_7 は炭素数 2~4 のアルキレン基を示し、 a は 5~70 の整数を示す]

で表されるポリオキシアルキレングリコールまたはそのエーテル。

一般式

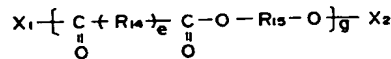


[式中、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$ は水素または炭素数 1~18 のアルキル基を示し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{13}$ は炭素数 2

特開平4-20597 (5)

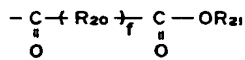
～4のアルキレン基を示し、b～dは5～7の整数を示す]
で表されるポリオキシアルキレングリコールグリセロールエーテル。

一般式



[式中、X₁は-OR₁₆または-O-R₁₇-O-C(=O)-R₁₈

で表される基、X₂は-C(=O)-R₁₉または



で表される基をそれぞれ示し、またR₁₄およびR₂₀は炭素数1～8のアルキレン基、R₁₅およびR₁₇は炭素数2～16のアルキレン基、R₁₆およびR₂₁は炭素数1～15のアルキル基、R₁₈およびR₁₉は炭素数1～14のアルキル基をそれぞれ示し、さらにeおよびfは0または1の数を、nは0～30の整数をそれぞれ示す]

で表されるエステル。

キル基、炭素数3～15の分枝アルキル基および炭素数8～12のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示し(但し、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基(シクロアルキル基を含む)に対し80%以下である)、またiは1～3の整数を示す]

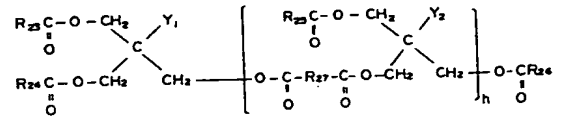
で表されるペンタエリスリトールエステル。

これらの油は単独でも数種類組み合わせてもよい。なお、パラフィン系およびナフテン系の鉱油、ポリα-オレフィン、アルキルベンゼン等の油も混合してよいが、この場合は水素含有フロン溶媒との相溶性が落ちる。

これらの基油の配合量は、本発明の冷凍機油の優れた性能を損なわない範囲であれば特に限定されるものではないが、ポリオールエステルの割合が、冷凍機油全量に対し、通常50重量%超、好ましくは70重量%以上になるように配合される。

本発明の冷凍機油組成物において、その耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステル

一般式

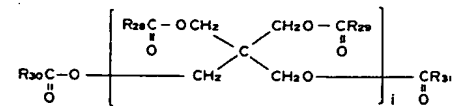


[式中、Y₁およびY₂は同一でも異なってもよく、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基または一般式-CH₂-O-CR₂₂で表される

基のいずれかを示し、R₂₃～R₂₈は炭素数3～15のアルキル基を、R₂₇は炭素数1～8の2価の炭化水素基を示し、またhは1～5の整数を示す]

で表されるポリオールジカルボン酸エステル。

一般式



[式中、R₃₂～R₃₃は炭素数3～11の直鎖アル

ルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはこの誘導体である。具体的には、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等が挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート等が挙げられる。酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプタチルアミン、オクタチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、

特開平4-20597 (6)

ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ(クロロアルキル)〕ホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート等が挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、トリブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、ジフェニルホスファイト、

トリフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリクレジルホスファイト等が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。これらのリン化合物を配合する場合、冷凍機油全量に対し 0.1～5.0重量%、好ましくは 0.2～2.0重量%の割合で含有せしめることが望ましい。

また、本発明の冷凍機油において、その安定性をさらに改良するために、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルおよびエポキシ化植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。ここでいうフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニルグリシジルエーテルとは、炭素数 1～13のアルキル基を 1～3個有するものであり、中でも炭素数 4～10のアルキル基を1個有するもの、例えばブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフ

フェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルが好ましい。グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、アルケニルグリシジルエステル等が挙げられ、好ましいものとしては、グリシジルベンゾエート、グリシジリアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

またエポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、エポキシ化された炭素数 12～20の脂肪酸と炭素数 1～8のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

またエポキシ化植物油としては、大豆油、アマ

ニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物が例示できる。

これらのエポキシ化合物の中でも好ましいものは、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物およびエポキシ化脂肪酸モノエステルである。中でもフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物がより好ましく、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテルおよびこれらの混合物が特に好ましい。

これらのエポキシ化合物を配合する場合、冷凍機油全量に対し 0.1～5.0重量%、好ましくは 0.2～2.0重量%の割合で含有せしめることが望ましい。

また、上記リン化合物とエポキシ化合物を併用してもよいことは勿論である。

さらに本発明における冷凍機油に対して、その性能をさらに向上させるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えば、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系、フェニル-α-ナフチルアミン、

特開平4-20597 (7)

N, N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫黄化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤等の添加剤を単独で、または数種組み合わせて配合することも可能である。これらの添加剤の合計配合量は、通常、冷凍機油全量に対し、10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

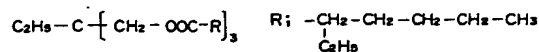
本発明のポリオールエステルを主成分とする冷凍機油は、通常、冷凍機油として使用されている程度の動粘度および流動点を有していればよいが、低温時の冷凍機油の固化を防ぐためには流動点が-10℃以下、好ましくは-20℃~-80℃であることが望ましい。また、圧縮機との密封性を保つためには100℃における動粘度が2cSt以上、好ましくは3cSt以上が望ましく、低温における流動性および気化器における熱交換の効率を考慮すると、-100℃における動粘度が150cSt以下、好ましくは100cSt以下であるのが望ましい。

内容を更に具体的に説明する。

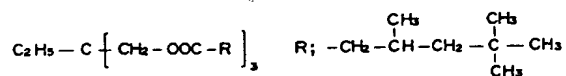
実施例1~7および比較例1~6

本実施例および比較例に用いた冷凍機油を以下に示す。

実施例1：トリメチロールプロパン(1mol)と2-エチルヘキサン酸(3mol)のトリエステル。



実施例2：トリメチロールプロパン(1mol)と3,5,5-トリメチルヘキサン酸(3mol)のトリエステル。



実施例3：トリメチロールプロパン(1mol)と2-エチルヘキサン酸(1.5mol)および3,5,5-トリメチルヘキサン酸(1.5mol)のトリエステル。

実施例4：ジ(トリメチロールプロパン)

本発明の冷凍機油は、従来公知の冷凍機油に比べて水素含有フロンとの相溶性が大幅に優れている。水素含有フロンとしては、具体的には1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-134)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-134a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、トリフルオロメタン(HFC-23)等が例示されるが、好ましいものはHFC-134aである。

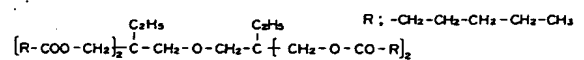
また、本発明の冷凍機油は、水素含有フロンとの高い相溶性、高い電気絶縁性を有するだけでなく、潤滑性が高く、吸湿性が低い優れた冷凍機油である。

本発明の冷凍機油は、往復動式や回転式の圧縮機を有するエアコン、除湿機、冷蔵庫、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学プラント等の冷却装置等に特に好ましく使用できるが、遠心式の圧縮機を有するものにも好ましく使用できる。

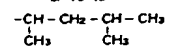
【実施例】

以下、実施例および比較例によって、本発明の

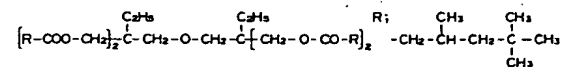
(1mol)とn-ヘキサン酸(2mol)および2,4-ジメチルペンタン酸(2mol)のテトラエステル。



または



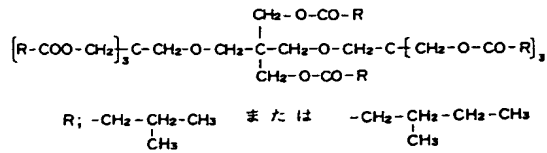
実施例5：ジ(トリメチロールプロパン)(1mol)、3,5,5-トリメチルヘキサン酸(4mol)のテトラエステル。



実施例6：実施例1のエステルを50重量部、実施例5のエステルを50重量部混合したもの。

実施例7：実施例2のエステルを30重量部、実施例5のエステルを40重量部および下記のトリペンタエリスリトール(1mol)、3-メチルブタン酸(4mol)および3-メチルペンタン酸(4mol)のオクタエステルを30重量部混合したもの。

特開平4-20597(8)



比較例1: ナフテン系鉱油 (100℃の動粘度; 5.2 cSt)。

比較例2: 分岐鎖型アルキルベンゼン (100℃の動粘度; 5.0 cSt)。

比較例3: ポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル (100℃の動粘度; 5.4 cSt)。

比較例4: ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル (100℃の動粘度; 9.5 cSt)。

比較例5: トリメチロールプロパン (1mol) とn-ノナン酸 (3mol) のトリエステル。

比較例6: トリメチロールプロパン (1mol) とヤシ油のトリエステル。

本発明に係る実施例1~7の冷凍機油の基油の性能評価のためにHFC-134aとの溶解性、絶縁

特性およびファレックス摩耗試験を評価した。また、比較のために、従来から冷凍機油に使用されている鉱油、アルキルベンゼン、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルおよびポリプロピレングリコールジアルキルエーテルの試験結果を第1表に併記する。

(HFC-134aとの溶解性)

内径6mm、長さ220mmのガラス管に、実施例および比較例の試料油を0.2g採取し、さらに冷媒(HFC-134a) 1.8gを採取してガラス管を封入する。このガラス管を所定の温度の低温槽または高温槽に入れ、冷媒と試料油が相互に溶解しているか、分離または白濁しているかを観察する。

(絶縁特性)

JISC 2101に準拠して25℃の試料油の体積抵抗率を測定した。

(FALEX摩耗試験)

A-S-T-M-D-2670に準拠して、試料油の温度100℃、150lb荷重で、慣らし運転を1分行な

った後に、250lbの荷重の下に2時間運転し、テストジャーナルの摩耗量を測定した。

(吸湿性)

試料油30gを300mlビーカーに採り、60℃、30%湿度に保たれた恒温恒湿槽に7日間静置した後、カールフィッシャー法により水分を測定した。

第1表

実施例・比較例	動粘度 @100℃ (cSt)	HFC-134aとの溶解性 温度範囲 (℃)	絶縁特性 @25℃ (Ω・cm)	FALEX試験 ピン摩耗量 (μm)	吸湿性 @25℃, 30% (%)
実施例1	3.8	-35~CT*	4.5×10 ¹⁴	29	0.20
実施例2	9.5	-45~CT	8.9×10 ¹⁴	26	0.20
実施例3	7.2	-37~CT	4.1×10 ¹⁴	26	0.20
実施例4	9.1	<-70~CT	2.5×10 ¹⁴	24	0.18
実施例5	22.1	-11~75	2.8×10 ¹⁴	20	0.14
実施例6	9.8	-25~90	3.0×10 ¹⁴	24	0.16
実施例7	31.9	-7~88	2.5×10 ¹⁴	19	0.14
比較例1	5.2	不溶	—	—	—
比較例2	5.0	不溶	—	—	—
比較例3	5.4	<-70~96	3.3×10 ¹¹	40	1.31
比較例4	9.5	-65~75	2.8×10 ¹¹	37	0.90
比較例5	5.4	不溶	—	—	—
比較例6	4.4	不溶	—	—	—

CT: HFC-134aの臨界温度 (102℃)

特開平4-20597 (9)

第1表の実施例1～7が示すとおり、本発明による冷凍機油は、比較例1～2および5～6に比べHFC-134aに対する冷媒溶解性が非常に優れている。

比較例5のように酸側のアルキル基がすべて直鎖であると溶解性は悪い。また、比較例6のような従来から潤滑油、冷凍機油等に使用されているトリメチロールプロパンと天然油脂とのトリエステルも冷媒の溶解性が悪い。

比較例3～4に示すようにポリアルキレングリコールは冷媒溶解性は優れているものの絶縁特性が悪く密閉型のコンプレッサーには使用できない。また、比較例3～4に示すアルキレングリコール類は、実施例1～7の5～10倍の水分吸湿量があり、電気絶縁性、アイスチョーク、耐摩耗性、安定性等の点で各実施例よりも劣る。

また、ファレックスによる摩耗試験においても実施例1～7は、比較例3～4に比べて同等ないしはそれ以上であることがわかる。

〔発明の効果〕

以上の説明と実施例によって明らかなように、この発明の冷凍機油は、水素含有フロン用冷凍機における使用に相当するものであり、密着型コンプレッサーに不可欠な電気絶縁性に優れていると共に耐摩耗性、非吸湿性も優れた冷凍機油である。

特許出願人 日本石油株式会社
代理人 弁理士 伊東辰雄
代理人 弁理士 伊東哲也

第1頁の続き

©Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

//C 10 M 169/04
105:38
107:34
105:18
105:44
137:02
137:04
137:08
129:18
129:66)
C 10 N 40:30